

### ⑪ 特許出願公開

昭60-142324

④公開 昭和60年(1985)7月27日

7174-2H  
7308-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

②特 願 昭58-251106

出 願 昭58(1983)12月28日

④出 願 人 東洋コンタクトレンズ 名古屋市西区東枇杷島町5番地  
株式会社

⑦出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑦代理人 弁理士 朝日奈 宗太

**最終頁に続く**

明 細 費

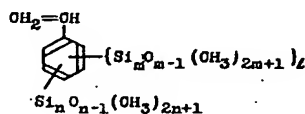
## 1 発明の名称

## 酸素透過性硬質コンタクトレンズ

## 2 特許請求の範囲

1 81 原子数15個以下のシランまたはシロキサン結合を含有するステレンの少なくとも1種から本質的になる重合体、または前記シランまたはシロキサン結合を含有するステレンの少なくとも1種と疎水性モノマーおよび（または）親水性モノマーから本質的になる共重合体を材質とする酸素透過性硬質コンタクトレンズ。

2 シランまたはシロキサン結合を含有するステレンが一般式(1)：



(式中、 $k$  は 0 または 1、 $n$  および  $m$  は 1 ~ 15 の整数) で表わされる特許請求の範囲第 1 項記載の膜透過性硬質コンタクトレンズ。

3  $l$  が 0 であり、 $n$  および  $m$  が 1 ～ 5 の整数である特許請求の範囲第 2 項記載の要素透過性硬質コンタクトレンズ。

## る発明の詳細な説明

本発明は酸素透過性硬質コンタクトレンズに  
関する。

現在市販されているコンタクトレンズは、その性状から親水性モノマーである2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどを主成分とする親水性ポリマーやシリコンラバーなどの軟質疎水性ポリマーを使用した軟質コンタクトレンズと、ポリメチルメタクリレートなどの硬質材料を使用した硬質コンタクトレンズとに大別される。これらのうち硬質コンタクトレンズは軟質コンタクトレンズに比べて、一般にレンズを眼に装着したときの装着感には劣るが、視力矯正効果

や耐久性にすぐれており、また取扱いが簡便であることなどの硬質コンタクトレンズ特有の利点も多いため現在も広く使用されている。

ポリメチルメタクリレートを材質とする硬質コンタクトレンズの最大の欠点は、角膜(くるめ)組織の新陳代謝に必要な酸素を大気中からレンズ材質を通して角膜へ供給するという酸素透過性に難があり、そのために長時間装用すると角膜組織の新陳代謝障害が発生しやすいということであつた。

しかし近年酸素透過性の高い材料である、分子中にシロキサン結合(Si-O結合)を含有する特定のメタクリレート類とメチルメタクリレートとの共重合体を材質とする、酸素透過性にすぐれた硬質コンタクトレンズが出現し、これにより前記の問題をある程度解消できるようになり、硬質コンタクトレンズに対する臨床的評価が高まってきた。

ところが既して前記シロキサン結合含有メタクリレートを主成分とする共重合体は、通常の

硬質コンタクトレンズの材料であるポリメチルメタクリレートに比べると材質の硬度、硬質性の面で劣り、脆いものである。かかる材質の硬度、硬質性の不足はレンズ表面にキズを生じさせやすくレンズの耐久性に問題が生じ、また所定のレンズ規格形状による一定品質のものを製造され難くする要因になる。

そのために硬質コンタクトレンズとして望ましい硬度、硬質性を具備する酸素透過性硬質コンタクトレンズをうるためには、どうしても比較的硬度の低い前記シロキサン結合含有メタクリレートの使用比率を抑え、反面メチルメタクリレートの使用比率を高めざるをえなくなり、その結果えられる共重合体における酸素透過性の向上が抑制されてしまうというジレンマを生じることになる。

また一般に、コンタクトレンズの厚さを薄くして装用感を向上させるには、屈折率の高い材質であることが望ましい。

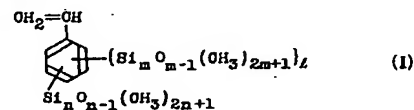
しかるに本発明者らは、叙上のごとき従来技

術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、シランまたはシロキサン結合を含有するステレンを前記従来のシロキサン結合含有メタクリレートまたはアクリレートに代えて、あるいはこれに加えて酸素透過性硬質コンタクトレンズ材料の主成分として使用することにより、高い酸素透過性および硬度、硬質性を有し、しかも屈折率の高い酸素透過性硬質コンタクトレンズがえられるという驚くべき事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はSi原子数15個以下のシランまたはシロキサン結合を含有するステレンの少なくとも1種から本質的になる重合体または前記シランまたはシロキサン結合を含有するステレンの少なくとも1種と疎水性モノマーおよび(または)親水性モノマーから本質的になる共重合体を材質とする酸素透過性硬質コンタクトレンズに関する。

シランまたはシロキサン結合を含有するステレン(以下、シリコーン含有ステレンという)

にはシランまたはシロキサン結合部分の構造により種々のものが存在するが、本発明に用いるシリコーン含有ステレンとしては、たとえばつぎの一般式(I)：



(式中、 $l$ は0または1、 $n$ および $m$ は1~15の整数)で表わされる化合物があげられる。

前記一般式(I)で表わされる化合物において、 $l$ は1よりも0のばあいの方が合成しやすく安定した化合物となるため好ましく、また $n$ および $m$ は大きくなる程柔らかく脆い化合物となる。 $n$ および $m$ に関しては、1~5程度のばあいにとくに望ましい酸素透過性とすぐれた硬度、硬質性を有し、かつ屈折率の高いコンタクトレンズ材料をうることができる。

一般式(I)で表わされる化合物におけるシロキサン結合部分は直鎖状および分岐鎖状のいずれのシロキサン結合も用いるが、分岐鎖状のも

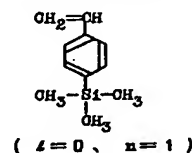
## 特開昭60-142324(3)

の方が直鎖状のものより硬質性を有するものとなるため好ましい。

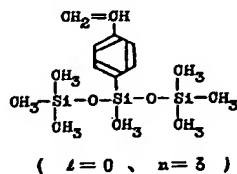
一般式(1)で表わされる化合物の代表例としては、たとえば、トリメチルシリルステレン、ペンタメチルジシロキサニルステレン、ヘプタメチルトリシロキサニルステレン、ノナメチルテトラシロキサニルステレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサニルステレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサニルステレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサニルステレン、ヘントリアコンタメチルペンタデカシロキサニルステレン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルステレン、トリス(トリメチルシロキシ)シリルステレン、トリメチルシロキシ・ペンタメチルジシロキシ・メチルシリルステレン、トリス(ペンタメチルジシロキシ)シリルステレン、(トリス・トリメチルシロキシ)シロキサニル・ビス(トリメチルシロキシ)シリルステレン、ビス(ヘプタメチルトリシロキシ)メチルシリルステレン、トリス(メチルビス・トリメチル

シロキシ・シロキシ)シリルステレン、トリメチルシロキシ・ビス(トリス・トリメチルシロキシ・シロキシ)シリルステレン、ヘプタキス(トリメチルシロキシ)トリシロキサニルステレン、ノナメチルテトラシロキシ・ウンデシルペンタシロキシ・メチルシリルステレン、トリス(トリス・トリメチルシロキシ・シロキシ)シリルステレン、(トリストリメチルシロキシ・ヘキサメチル)テトラシロキシ・(トリス・トリメチルシロキシ)シロキシ・トリメチルシロキシシリルステレン、ノメキス(トリメチルシロキシ)テトラシロキサニルステレン、ビス(トリデカメチルヘキサシロキシ)メチルシリルステレンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

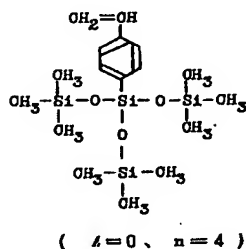
前記代表例のなかでも好ましいものとしては、たとえば式：



で示されるトリメチルシリルステレン、式：



で示されるビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルステレン、式：



で示されるトリス(トリメチルシロキシ)シリルステレンなどがあげられる。

さらに、本発明に用いるシリコーン含有ステレンとして、たとえばヘプタメチルシクロテトラシロキサニルステレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシ・ビス(トリメチルシロキシ)

シリルステレン、トリプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサニルステレンなどシロキサン結合部分が環状構造の化合物もあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いる。

叙上のごとき本発明に用いるシリコーン含有ステレンは切削研磨などレンズを機械加工するばあいの加工性にもすぐれており、非常に広い使用範囲で利用可能である。

本発明に用いるシリコーン含有ステレンは単独重合してもあるいはこれらを共重合してもよく、えられる重合体は従来の酸素透過性硬質コンタクトレンズに比してもより一層高い酸素透過性および硬度、硬質性を有し、しかも屈折率の高いすぐれた酸素透過性硬質コンタクトレンズ材料である。またえられる重合体の耐薬品性を向上させ、コンタクトレンズの規格、形状を安定させるために、必要に応じて架橋剤が使用される。かかる架橋剤の具体例としては、たとえばエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレン

## 特開昭60-142324(4)

グリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロペントリメタクリレート、トリメチロールプロペントリアクリレートなどがあげられ、これらのうちから1種または2種以上を選択して使用するのが好ましい。またその使用量は共重合に供する全モノマー混合物100部(重量部、以下同様)中、約0~20部、より好ましくは約1~10部の範囲とするのが好ましい。なお、かかる架橋剤を前記範囲を超えて多量に使用したばあいには、えられる重合体の材質がもろくなるので好ましくない。

さらに、本発明におけるシリコーン含有ステレンは他の疎水性モノマーおよび(または)親水性モノマーと共重合してもよい。その際、シリコーン含有ステレンの使用量は目的とするコンタクトレンズに要求せられる性質、用いる疎水性モノマーおよび(または)親水性モノマーの種類によつて異なるが、通常は重合に供する

全モノマー100部中、約20部以上、より好ましくは約30部以上とするのが好ましい。かかるシリコーン含有ステレンの含有量が約20部より少ないと、使用効果の発現に乏しくなり好ましくない。

前記疎水性モノマーは共重合体の強度を高め、コンタクトレンズとしての耐久性を向上させる目的に対して使用され、とくにメタクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルが有効である。かかるメタクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルの具体例としては、たとえばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-アミルメタクリレート、*t*-アミルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルアクリ

レート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどがあげられ、それらのうちから1種または2種以上を選択して使用するのが好ましい。さらにまたそれらメタクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルと同等の効果を有するモノマーとしてステレンなどのスチリル化合物、たとえばステレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-1,1,3,3-テトラメチルブチルスチレンなど、イタコン酸またはクロトン酸のアルキルエステル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルメタクリレートなどがあげられる。

また仮上のとき疎水性モノマーのほかに、フルオロアルキルメタクリレート、フルオロアルキルアクリレートなどの疎水性モノマーは、そのホモポリマー自体がある程度の酸素透過性を有するため、えられる共重合体の酸素透過性

をさらに向上させたり維持するために有効であり、共重合体の強度を高めレンズの耐久性を向上させ、また耐薬品性、耐汚染性を向上させる目的に対しても有効であるため、好ましく使用されうる。かかるフルオロアルキルメタクリレート、フルオロアルキルアクリレートの具体例としては、たとえば2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロターシャリアミルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロターシャリアミルアクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルアクリレ

## 特開昭60-142324(5)

ート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロターシャリ  
ヘキシルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサ  
フルオロターシャリヘキシルアクリレート、  
2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタ  
クリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ  
ペンチルアクリレート、2, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフル  
オロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ペンチ  
ルメタクリレート、2, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオ  
ロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ペンチルア  
クリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカ  
フルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4,  
4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロペンチルアクリ  
レート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 7, 7-オクタ  
フルオロ-6-トリフルオロメチルヘプチルメタ  
クリレート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 7, 7-オ  
クタフルオロ-6-トリフルオロメチルヘプチル  
アクリレート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7,  
7, 8, 9, 9-ドデカフルオロ-8-トリフルオロメ  
チルノニルメタクリレート、2-ヒドロキシ-4,  
4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 9-ドデカフルオロ-8-ト

リフルオロメチルノニルアクリレート、2-ヒド  
ロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 11, 11, 11-ヘ  
キサデカフルオロ-10-トリフルオロメチルウン  
デシルメタクリレート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5,  
5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 11, 11, 11-ヘキサデカフル  
オロ-10-トリフルオロメチルウンデシルアクリ  
レートなどがあげられ、これらのうちから1種  
または2種以上を選択して使用される。

以上のごとき各種疎水性モノマーの使用量は、  
共重合に供する全モノマー混合物100部中、約  
0~80部、より好ましくは約10~70部の範囲と  
するのが好ましい。なおかかる疎水性モノマー  
を前記範囲を超えて多量に使用したばあいは、  
目的とする酸素透過性を維持できなくなるので  
好ましくない。

前記親水性モノマーはえられる共重合体に親  
水性を付与し、水ぬれ性のよい硬質コンタクト  
レンズとする目的に対して使用される。かかる  
親水性モノマーとしては、たとえば2-ヒドロキ  
シエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチル

アクリレート、N-ビニルピロリドン、ジメチル  
アクリルアミドなどがあげられ、これらのうち  
から1種または2種以上を選択して使用するの  
が好ましい。またその使用量は共重合に供する  
全モノマー混合物100部中、約0~20部、より  
好ましくは約5~15部の範囲とするのが好まし  
い。なおこれら親水性モノマーを前記範囲を超  
えて多量に使用したばあいは、えられる共重合  
体が含水性を帯びようになり、その含水され  
た水によつて共重合体が可塑化されて柔軟性を  
示すようになり、硬質コンタクトレンズとして  
の特性が失なわれるので好ましくない。

前記親水性モノマーの使用に代えて、または  
それに加えて、たとえばえられた硬質コンタ  
クトレンズにコロナ放電やプラズマ放電をあて  
たり、または塩酸や硝酸などの強酸で処理した  
ることにより、その表面に有効な親水性を付  
与することも可能である。前述のプラズマ放電  
をするばあいは親水性付与の有効性を高め、効果  
の耐久性を維持するためにとりわけふさわしい

ガス雰囲気は空気、 $O_2$ 、 $N_2$ 、Ar、He またはこれ  
らの混合ガスであり、0.1 Torr~10 Torrの条件下  
にて使用するのが望ましい。

本発明に用いるシリコーン含有スチレンは、  
たとえば従来から用いられている酸素透過性モ  
ノマーであるシロキサン結合含有メタクリレ  
ートまたはシロキサン結合含有アクリレートな  
どの共重合性もよく、必要に応じてこれらと併  
用することが可能である。ただしその際には、  
従来例に比してより高い酸素透過性を有しな  
がらかつ硬度硬質性および屈折率などに充分満  
足のいくコンタクトレンズをうるには、双方のモ  
ノマーの併用使用量が重合に供する全モノマ  
ー混合物100部中、約20部以上、より好ましく  
は約40部以上とするのが好ましく、またシリ  
コーン含有スチレンとシロキサン結合含有メ  
タクリレートまたはアクリレートの使用重量比が  
約20:80~100:0、より好ましくは約50:70~100:  
0とするのが好ましい。併用使用量が前記範囲  
より少ないと満足のいく酸素透過性がえられな

## 特開昭60-142324(6)

い。

かかるシロキサン結合含有メタクリレート、  
シロキサン結合<sup>(含有)</sup>アクリレートの具体例としては、  
たとえばペンタメチルジシロキサニルメチルメ  
タクリレート、ペンタメチルジシロキサニルメ  
チルアクリレート、ペンタメチルジシロキサニ  
ルプロビルメタクリレート、ペンタメチルジシ  
ロキサニルプロビルアクリレート、メチルビス  
(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタク  
リレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)  
シリルプロビルアクリレート、トリス(トリメ  
チルシロキシ)シリルプロビルメタクリレート、  
トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロビル  
アクリレート、モノ〔メチルビス(トリメチル  
シロキシ)シロキシ〕ビス(トリメチルシロキ  
シ)シリルプロビルメタクリレート、モノ〔メ  
チルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ〕ビ  
ス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルアク  
リレート、トリス〔メチルビス(トリメチルシ  
ロキシ)シロキシ〕シリルプロビルメタクリレ

ート、トリス〔メチルビス(トリメチルシロキ  
シ)シロキシ〕シリルプロビルアクリレート、  
メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロ  
ビルグリセロールメタクリレート、メチルビス  
(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセ  
ロールアクリレート、トリス(トリメチルシロ  
キシ)シリルプロビルグリセロールメタクリレ  
ート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプ  
ロビルグリセロールアクリレート、モノ〔メチ  
ルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ〕ビス  
(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセ  
ロールメタクリレート、モノ〔メチルビス(ト  
リメチルシロキシ)シロキシ〕ビス(トリメチ  
ルシロキシ)シリルプロビルグリセロールアク  
リレート、トリメチルシリルエチルテトラメチ  
ルジシロキサニルプロビルグリセロールメタク  
リレート、トリメチルシリルエチルテトラメチ  
ルジシロキサニルプロビルグリセロールアクリ  
レート、トリメチルシリルメチルメタクリレ  
ート、トリメチルシリルメチルアクリレート、ト

リメチルシリルプロビルメタクリレート、トリ  
メチルシリルプロビルアクリレート、メチルビ  
ス(トリメチルシロキシ)シリルエチルテトラ  
メチルジシロキサニルメチルメタクリレート、  
メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルエチ  
ルテトラメチルジシロキサニルメチルアクリレ  
ート、テトラメチルトリイソプロビルシクロオ  
クタシロキサニルプロビルメタクリレート、テ  
トラメチルトリイソプロビルシクロオクタシロ  
キサニルプロビルアクリレート、テトラメチル  
トリイソプロビルシクロテトラシロキシビス  
(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタク  
リレート、テトラメチルトリイソプロビルシク  
ロテトラシロキシビス(トリメチルシロキシ)  
シリルプロビルアクリレートなどがあげられ、  
これらのうちから1種または2種以上を選択し  
て使用するのが好ましい。

叙上のごとくシリコーン含有スチレンとシロ  
キサン結合含有メタクリレートまたはアクリレ  
ートとを併用することにより、シロキサン結合

含有メタクリレートまたはアクリレートが可視  
光線透過性をより一層向上させるためとか、酸  
素透過性を向上させたり維持するための材料コ  
ストを低減させるのに有効であることから、経  
済性にもすぐれた好ましい酸素透過性硬質コン  
タクトレンズがえられる。

叙上のごときモノマー混合物を重合させる方  
法は、当該技術分野において通常使用される方  
法によつて容易に行ないうる。たとえば通常の  
不飽和炭化水素化合物の重合に使用されるラジ  
カル重合開始剤を使用し、室温〜約150℃の温  
度で行なうことができる。使用しうるラジカル  
重合開始剤の具体例としては、たとえばベンゾ  
イルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニト  
リル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどが  
あげられ、これらのうちから1種または2種以  
上を選択して使用する。またその使用量は、重  
合に供せられる全モノマー混合物100部に対し  
て0.01〜1部の範囲が適当である。

コンタクトレンズへの成形も通常の方法によ

特開昭60-142324(フ)

つて行なうことができる。たとえば重合をコンタクトレンズの形状に対応した型の中で行なつて直接コンタクトレンズ形状に成形し、さらに必要に応じてこれを機械的に仕上げ加工することができる。また重合を適当な型または容器中で行なつてブロック状、板状または丸棒状の素材をえたのち、切削、研磨などの通常の機械的加工によつて、所望の形状のコンタクトレンズに成形することもできる。

叙上のごとくしてえられる本発明の酸素透過性硬質コンタクトレンズは

- (a)硬質コンタクトレンズとして望ましい硬度、硬質性を有するとともに、脆性においても改善された材質からなる硬質コンタクトレンズである、
- (b)酸素透過性においても従来の酸素透過性の硬質コンタクトレンズにくらべてより高い酸素透過性能を有する、
- (c)屈折率においても高い屈折率を有するため、同じ度数ならより薄いレンズを作ることが可能

つて測定した。

- (1)酸素透過係数( cc・cm/cm<sup>2</sup>・sec・mmHg ) は昭和精機工業(株)製の製料研式フィルム酸素透過率計を使用し、35℃で0.9%生理食塩水中にて、直径12.7mm、厚さ0.2mmの試験片について測定した。
- (2)ピッカース硬度( 7.5 mHv ) は(株)明石製作所製硬度計を使用し、20%、45%RHの恒温恒湿室内で直径12.7mm、厚さ4.0mmの試験片について測定した。
- (3)屈折率( n<sub>D</sub><sup>20</sup> ) はエルマ光学(株)製のエルマ新型アッペ屈折率計を使用し、20%、45%RHの恒温恒湿室内で直径12.7mm、厚さ4.0mmの試験片について測定した。
- (4)可視光線透過率(%)は、(株)島津製作所製の島津自記分光光度計UV-240を使用し、20%の蒸留水中で直径12.7mm、厚さ0.50mmの試験片について測定した。

えられた結果を第1表に示す。

比較例 1

実施例 1 で使用したトリメチルシリルステレ

であり、それによつて装用感も酸素透過性も向上させる、などという長所を有する。

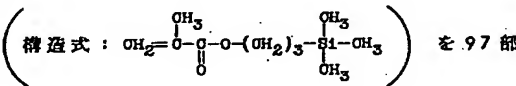
つぎに実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが本発明はかかる実施例および比較例のみに限定されるものではない。

実施例 1

トリメチルシリルステレン97部、エチレングリコールジメタクリレート3部および重合開始剤として2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.25部をよく混合してガラス製試験管に注入し、栓をして密封した。これを循環式恒温水槽に入れ、85℃で41.5時間重合を行なつたのち、循環乾燥器中にて50℃で6時間、60℃で1.5時間、70℃で1.5時間、80℃で1.5時間、90℃で1時間、100℃で1時間、110℃で1時間、120℃で1時間、130℃で1.5時間段階的に加熱重合を行なつた。えられた無色透明な重合体を裁断し、切削研磨による機械的加工を実施して硬質コンタクトレンズをえた。

なお各物性値はそれぞれつぎの方法にしたが

に代えて、シロキサニル結合含有メタクリレート的一种であるトリメチルシリルプロピルメタクリレート



使用したほかは実施例 1 と同様にして重合および加工を行ない硬質コンタクトレンズを作成した。えられたレンズの物性値測定結果を第 1 表に併せて示す。

第 1 表

測定物性	実施例 1	比較例 1
酸素透過係数(x10 <sup>30</sup> ) (cc・cm/cm <sup>2</sup> ・sec・mmHg)	6.05	2.93
ピッカース硬度	17.44	1.70
屈 折 率 (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	1.530	1.478
可視光線透過率	97%以上	97%以上

特開昭60-142324(8)

実施例 2

トリメチルシリルスチレン50部、ドデカフルオロベンチルメタクリレート39部、トリメチロールプロベントリメタクリレート11部および重合開始剤として2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.25部を用いたほかは実施例1と同様にして重合および加工を行ない、硬質コンタクトレンズを作成した。えられた硬質コンタクトレンズの物性値の測定結果を第2表に示す。

なお比較のために、登録商標「メニコンO<sub>2</sub>」(東洋コンタクトレンズ(株)製)で知られる市販の酸素透過性硬質コンタクトレンズの物性を第2表に併記する。

第1表および第2表に示されるごとく本発明の酸素透過性硬質コンタクトレンズは、従来のものに比較してすぐれた硬度硬質性を有するとともに、非常に高い酸素透過性能をも具備しており、屈折率においてもすぐれたものであつた。実施例3〜18

共重合における各成分およびその使用量を第3表に示すものにかえたほかは実施例1と同様にして実験を行ない、それぞれ目的とする酸素透過性硬質コンタクトレンズをえた。それらの主要物性値を併せて第3表に示す。

第 2 表

測定物性	実施例 2	酸素透過性硬質コンタクトレンズ「メニコンO <sub>2</sub> 」
酸素透過係数 (x10 <sup>10</sup> ) (cc・cm/cm <sup>2</sup> ・sec・mmHg)	4.24	1.05
ビツカース硬度	15.17	8.6
屈折率 (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	1.485	1.481
可視光線透過率	99%以上	98%以上

第 3 表

実施例 No.	組 成											物 性							
	シリコン含有 スチレン (部)		疎水性モノマー (部)							親水性モノ マー (部)	シロキサン結合含有メタクリレートまたはアクリレート (部)	架橋剤 (部)		重合開始剤 (部)	酸素透過係数 Dk×10 <sup>10</sup> ( $\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot sec \cdot mmHg}$ )	ビツカース 硬 度 (7.5 NHV)	屈折率 (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	可視光線 透過率 (%)	
	SK- 5100	SK- 5101	MMA	t- BuMA	LMA	3FEMA	F <sub>12</sub> MA	F <sub>11</sub> OMA	St	N-VP	X-22 -5001	X-22 -154	HEMA	TMP	V-65				
3	60		35										5		0.25	1.50	1.519	98.0	
4	45			45									10		0.25	2.06	1.501	99.0	
5	40				45								15		0.25	2.27	1.513	99.2	
6	42.5		10			40							7.5		0.25	2.06	1.486	99.0	
7	40		20					30						10	0.25	2.00	20.73	1.490	98.8
8	50								40				10		0.25	2.12	20.01	1.553	97.5
9	30		10			30					20		10		0.25	3.90	13.33	1.474	99.5
10	30		10			30						20	10		0.25	2.26	13.93	1.482	99.5
11	30			10		30					10	10	10		0.25	3.40	12.76	1.475	99.4
12		50	45										5		0.2	2.51	12.27	1.486	98.9
13		45		40						5			10		0.2	3.45	10.64	1.479	99.4
14		42.5	10			40						7.5			0.2	5.15	8.38	1.457	99.6
15		40					40			10				10	0.2	4.49	7.11	1.456	99.2
16		30	10			30					20		10		0.2	5.89	8.36	1.456	99.8
17	20	30	10			30							10		0.2	4.41	12.39	1.477	99.4
18	15	30	5	5		10	5		5	5	10		5	5	0.2	4.51	10.50	1.486	99.2



特開昭60-142324(9)

(注)

SK-5100 : トリメチルシリルスチレン

SK-5101 : ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルスチレン

X-22-5001 : トリス(トリメチルシロキシ)シリル

プロピルメタクリレート

X-22-154 : ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリアルプロピル

グリセロールメタクリレート

MMA : メチルメタクリレート

t-BuMA : tertブチルメタクリレート

LMA : ラウリルメタクリレート

3FEMA : トリフルオロエチルメタクリレート

F<sub>12</sub>MA : ドデカフルオロペンチルメタクリレートF<sub>11</sub>OMA : 2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフル

オロ-6-トリフルオロメチルヘプチルメタクリレート

St : スチレン

N-VF : N-ビニルピロリドン

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート

TMP : トリメチロールプロパントリメタクリレート

V-65 : 2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)

第1頁の続き

②発明者 一 戸 省 二 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ  
コン電子材料技術研究所内

特開昭60-142324 (10)

手続補正書(自発)

昭和59年9月7日  
通

特許庁長官 志賀 学 殿

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を、別紙「補正された特許請求の範囲」とおり補正する。
- (2) 明細書29頁第3表を、つぎのとおり補正する。

1 事件の表示

昭和58年特許願第251106号

2 発明の名称

酸素透過性硬質コンタクトレンズ

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 愛知県名古屋市中区東枇杷島町5番地  
名 称 東洋コンタクトレンズ株式会社  
代表者 田中 基一

ほか1名

4 代理人 宇540

住 所 東京都中央区京橋3丁目60番地 北川ビル  
氏 名 宇野 重吉 弁護士 朝日 奈奈 太  
電話 (03) 943-8922(代)

第 3 表

実施例 No.	組										成					物 性				
	シリコン含有 スチレン (部)		疎 水 性 モ ノ マ ー (部)							親水性モノ マー (部)	シロキサン結合含有 メタクリレート(部)		架橋剤 (部)		重合開始 剤 (部)	酸素透過係数 Dk×10 <sup>10</sup> [ cm <sup>3</sup> ・sec・mmHg co-cs	ビッカース 硬度 [7.5HV] [ D <sub>20</sub> ]	屈折率 [ D <sub>20</sub> ]	可視光線 透過率(%)	
	SK- 5100	SK- 5101	HMA	t- BuMA	LMA	3FEMA	F <sub>12</sub> MA	F <sub>11</sub> CMA	St		X-22 -5001	X-22 -154	EDMA	TMF						V-65
3	80		35									5		0.25	1.50	19.18	1.519	98.0		
4	45			45								10		0.25	2.06	17.67	1.501	99.0		
5	40				45							15		0.25	2.27	5.18	1.513	99.2		
6	42.5		10			40						7.5		0.25	2.06	17.55	1.488	99.0		
7	40		20					30					10	0.25	2.00	20.73	1.490	98.8		
8	50								40					0.25	2.12	20.01	1.553	97.5		
9	30		10			30					20			0.25	3.90	13.33	1.474	99.5		
10	30		10			30						20		0.25	2.26	13.93	1.482	99.5		
11	30			10		30					10	10		0.25	3.40	12.76	1.475	99.4		
12		50	45										5	0.2	2.51	12.27	1.488	98.9		
13		45		40						5			10	0.2	3.45	10.64	1.479	99.4		
14		42.5	10			40							7.5	0.2	5.15	8.38	1.457	99.8		
15		40					40			10				0.2	4.49	7.11	1.456	99.2		
16		30	10			30					20		10	0.2	5.89	8.36	1.456	99.8		
17	20	30	10			30							10	0.2	4.41	12.39	1.477	99.4		
18	15	30	5	5		10	5		5	5	10		5	5	0.2	4.51	10.50	1.488	99.2	

特開昭60-142324 (11)

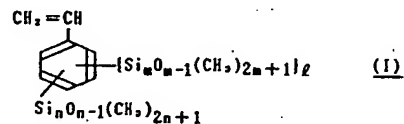
## 7 添付書類の目録

(1) 補正された特許請求の範囲

1 通

## 補正された特許請求の範囲

- 「1 Si原子数15個以下のシランまたはシロキサン結合を含有するスチレンの少なくとも1種から本質的になる重合体、または前記シランまたはシロキサン結合を含有するスチレンの少なくとも1種と疎水性モノマーおよび(または)親水性モノマーから本質的になる共重合体を材質とする酸素透過性硬質コンタクトレンズ。
- 2 シランまたはシロキサン結合を含有するスチレンが一般式(1):



- (式中、 $m$ は0または1、 $n$ および $m$ は1~15の整数)で表わされる特許請求の範囲第1項記載の酸素透過性硬質コンタクトレンズ。
- 3  $m$ が0であり、 $n$ および $m$ が1~5の整数である

特許請求の範囲第2項記載の酸素透過性硬質コンタクトレンズ。」

以 上

手続補正書 (自発)

昭和60年2月7日

特許庁長官 志 賀 学 殿



## 1 事件の表示

昭和58年特許願第251106号

## 2 発明の名称

酸素透過性硬質コンタクトレンズ

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 愛知県名古屋市西区東枇杷島町5番地

名 称 東洋コンタクトレンズ株式会社

代表者 田 中 恭 二

## 4 代 理 人 〒 540

住 所 大阪市東区京橋3丁目60番地 北川ビル

氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 奈 宗 太

電話 (06) 943-8922 (代)



## 特開昭60-142324 (12)

## 5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(6) 同26頁1行の「シロキサニル結合」を「シリコーン」と補正する。

(7) 同29頁第3段全体をつぎのとおり補正する。

(以下余白)

## 6 補正の内容

(1) 明細書3頁12行の「シロキサン結合」を「シランまたはシロキサニル結合」と補正する。

(2) 同3頁13行の「メタクリレート類」を「メタクリレート類(以下、シリコーン含有メタクリレートという)」と補正する。

(3) 同3頁19行、4頁11行、5頁3行、18頁6行、18頁7行、18頁16行、19頁2行、19頁3行、21頁18～19行および21頁末行においてそれぞれ「シロキサン結合」とあるのをいずれも「シリコーン」と補正する。

(4) 同15頁11行の「フルオロベンチルメタクリレート」を「フルオロヘプチルメタクリレート」と補正する。

(5) 同15頁12～13行の「ドデカフルオロベンチルメタクリレート」を「ドデカフルオロヘプチルメタクリレート」と補正する。

第 3 表

実施例 No.	組										成				物 性				
	シリコーン 含有スチレン(部)		疎水性モノマー							親水性 モノマ ー(部)	シリコーン含 有メタクリレ ート(部)	架橋剤 (部)		重合開 始剤 (部)	酸素透過係数 $Dk \times 10^{10}$ $\left( \frac{CC \cdot CM}{CM^2 \cdot SEC \cdot MMHG} \right)$	ビッカース 硬 度 ( 7.5NHv )	屈折率 ( $n_D^{20}$ )	可視光 線透過 率(%)	
			SK- 5100	SK- 5101	HMA	t- BuMA	LMA	3FEHA	Fz MA			Fz GMA	St						N-VP
3	60		35										5		0.25	1.50	19.18	1.519	98.0
4	45			45									10		0.25	2.06	17.67	1.501	99.0
5	40				45								15		0.25	2.27	5.18	1.513	99.2
6	42.5		10			40							7.5		0.25	2.06	17.55	1.486	99.0
7	40		20					30					10		0.25	2.00	20.73	1.490	98.8
8	50								40				10		0.25	2.12	20.01	1.553	97.5
9	30		10			30					20		10		0.25	3.90	13.33	1.474	99.5
10	30		10			30						20	10		0.25	2.26	13.93	1.482	99.5
11	30			10		30					10	10	10		0.25	3.40	12.76	1.475	99.4
12		50	45										5		0.2	2.51	12.27	1.486	98.9
13		45		40						5			10		0.2	3.45	10.64	1.479	99.4
14		42.5	10			40							7.5		0.2	5.15	8.38	1.457	99.6
15		40					40			10			10		0.2	4.49	7.11	1.456	99.2
16		30	10			30					20		10		0.2	5.89	8.36	1.456	99.8
17	20	30	10			30							10		0.2	4.41	12.39	1.477	99.4
18	15	30	5	5		10		5		5	10		5	5	0.2	4.51	10.50	1.486	99.2

特開昭60-142324 (13)

- (8) 同30頁12行の「ドデカフルオロベンチルメ  
タクリレート」を「ドデカフルオロヘブチル  
メタクリレート」と補正する。

以 上